

## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

29.07.96

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1995年 8月 2日

REC'D	20 SEP 1996
WIPO	PCT

出願番号  
Application Number:

平成 7年特許願第216751号

出願人  
Applicant(s):

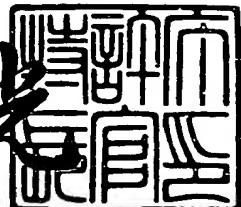
ヘキストインダストリー株式会社

PRICORITY DOCUMENT

1996年 9月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平08-3061914

【書類名】 特許願

【整理番号】 95352

【提出日】 平成 7年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明の名称】 電子写真用トナー

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキストインダス  
トリー株式会社内

【氏名】 福沢 純一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキストインダス  
トリー株式会社内

【氏名】 法元 琢也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキストインダス  
トリー株式会社内

【氏名】 中村 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキストインダス  
トリー株式会社内

【氏名】 西岡 寿己

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ国 65719 ホフハイム アム オーベルト  
ール 30

【氏名】 ホルスト・トーレ ラント

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ国 55270 エッセンハイム スタデッカー

ペーク5

【氏名】 フレディ ヘルマー・メッツマン

【特許出願人】

【識別番号】 395000038

【氏名又は名称】 ヘキストインダストリー株式会社

【代表者】 ハルトヴィッヒ・マルティウス

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【代理人】

【識別番号】 100092369

【弁理士】

【氏名又は名称】 深谷 光敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9501006

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、結着樹脂及び電荷制御剤を主成分とする電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を主成分とするものであることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 前記結着樹脂が、数平均分子量が1,000から50,000の範囲内で、且つ重量平均分子量が1,000から100,000の範囲内のものである請求項1記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナーに関し、詳しくは、一成分系又は二成分系乾式現像剤におけるトナーを定着させる際、定着性、透明性、ヒートレスポンス性に優れ、しかも耐トナースペント性にも優れたトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子写真式複写機及びプリンターに関し、近年のオフィスオートメーション化的広がりを背景に、高品位な、即ち鮮明且つ光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。

電子写真式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方は表1に示されるが、その複写画像の鮮明且つ光透過性、定着性を向上させる主な要因の一つは、トナーの主成分である結着樹脂にある。

即ち、電子写真式複写機及びプリンターにおいては、潜像担持体上の潜像にトナーを供給して顕像を得た後、そのトナー像を普通紙若しくはOHP用フィルムに転写し、これを定着させている。現状においては、結着樹脂としてスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が多く用いられているが、前者の場合トナーの光透過性、鮮明性が十分に得られず、それに伴って高品位な画像を得にくい状況にあり、後者においては光透過性は得られるが樹脂が黄味を帯びているため鮮明

性に欠点がある。

## 【0003】

【表1】

	(単位: %)						
	接着樹脂	着色剤	電荷制御剤	機能付与剤	磁性粉	電解液	その他
二成分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-	-
一成分系	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60		

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、電子写真式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性、ヒートレスポンス性に優れた一成分系及び二成分系現像剤におけるトナーを提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、着色剤、接着樹脂及び電荷制御剤を主成分とする電子写真用トナーにおいて、該接着樹脂が環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を主成分とするものであることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

また、本発明によれば、好ましい態様として、前記接着樹脂が、数平均分子量が1,000から50,000の範囲内で、且つ重量平均分子量が1,000から100,000の範囲内のものである前記電子写真用トナーが提供される。

## 【0006】

本発明者らは上記課題を解決するために、無色で透明性の良い樹脂を利用する事を一つの解決策として考えた。その様な樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアクリル酸あるいはメタクリル酸エステル、スチレン等が挙げられるが、これらの樹脂は接着樹脂としての要求性能、例えば定着強度、ヒートレスポンス(熱応答)性の点で満足されるものではなく、接着樹脂として使用するために支障を来すことが既に知られている。本発明者らはこのような欠点を改良するために種々検討した結果、無色透明で光透過率の高い環状構造を持ったポリオレフィン

樹脂を用いることによって、高品位の画像を提供するトナーが製造できることが確かめられた。本発明はこうした知見により完成されたものである。これらの特性を満足する環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂として用いたトナーは、高品位、即ち定着強度、ヒートレスポンス（熱応答）性、光透過性に優れ、鮮明な画像を実現し、特にカラートナーにおいてその特徴を発揮できるものとなる。本発明のトナーは、加熱ローラー定着型のような加熱定着型の電子写真用トナーに用いられ、その際に記ローラー定着型は圧着機能を併せててもつものであってもよい。又、本発明のトナーは、無機系の他、有機光導電体（Organic Photoconductor, OPC）のような有機系の感光体材料を使用した電子写真式の複写機及びプリンター等に用いられる。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の態様】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂が環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を主成分とするものであることを特徴とする。

ここで用いる環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィンとシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重結合を持った脂環式化合物との共重合体であり、無色透明で且つ高い光透過率を有する。この環状構造を持ったポリオレフィンは、例えばメタロセン系、チーグラー系触媒を用いた重合法により得られる重合物である。

また、この環状構造を持ったポリオレフィンは、数平均分子量が1,000から50,000、特に4,000から27,000の範囲にあり、且つ重量平均分子量が1,000から100,000、特に4,000から54,000の範囲にあるものが好ましい。なお、ここで言う数平均分子量、重量平均分子量は、GPC法にて測定した値である。

#### 【0008】

上記本発明の結着樹脂は、GPC法にて測定した数平均分子量が1,000から50,000であり、重量平均分子量が1,000から100,000である場合、分子量分布の分散度を表わす尺度として用いられるMw/Mnが1から2

.5と小さいこと、即ち単分散に近いことのために、トナーとしての必要性能であるヒートレスポンス性が速く、定着強度の高いトナーが容易に得られるようになると推定される。

また、本発明にかかる環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、アゾ系顔料パーマネントルビンF6B（ヘキスト社製）を2%添加して混練り機にて充分分散させた後プレス機にてシート化し、各々432nm、624nmの可視光で、マクベス濃度計RD914（フィルターS P I青、赤）を用いて測定した光透過率が、各々9.0%、12.0%であるのに対し、スチレン・アクリル樹脂は各々6.8%、7.0%、ポリエステル樹脂は各々7.0%、15.5%であることから、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は顔料を分散させた系においても透明性に優れ、ポリエステル樹脂同様、カラートナーにも使用可能であることが確認された。

更に、この環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、DSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減することも期待できる。

#### 【0009】

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷制御剤及び必要に応じて機能付与剤その他の添加剤を加え、従来公知の方法例えは混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に必要に応じて流動化剤などが添加される。

#### 【0010】

この場合、着色剤としては、カーボンブラック、酸化鉄顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ローダミン6Gケーキ、ウォッチングレッドストロンチウム等、従来公知のものを使用することができる。

#### 【0011】

また、電荷制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金屬脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-tert-アブチルサリチル酸のクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

#### 【0012】

なお、本発明のトナーには、必要に応じ、加熱ローラー定着におけるオフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤、好ましくは融点が70～170℃のワックスを添加することができる。上記融点のワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンantanワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

## 【0013】

更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

## 【0014】

本発明のトナーは一成分系現像剤として、また二成分系現像剤のトナーとして使用することができる。更に、本発明のトナーは磁性粉を混入させて一成分系磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

## 【0015】

## 【実施例】

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

## 【0016】

## &lt;トナーの調製方法1&gt;

カーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）8重量%、電荷制御剤（ヘキスト社製、コピーブルーパーPR）2重量%、ワックス（ヘキスト社製、ヘキストワックスPE130）2重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）4重量%及び結着樹脂としては84重量%を混合し、二本ロールにて130℃で溶融混練りした後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

## 【0017】

## &lt;トナーの調製方法2&gt;

アゾ系顔料（ヘキスト社製、バーマネントルビンF6B）5重量%、電荷制御

剤（ヘキスト社製、コピーチャージPX）2重量%及び結着樹脂としては93重量%を混合し、二本ロールにて130℃で溶融混練りした後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### 【0018】

##### 実施例1

上記トナー調製法1に結着樹脂としてT-516（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例1のトナーを調製した。

#### 【0019】

##### 実施例2

上記トナー調製法2に結着樹脂としてT-516（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例2のトナーを調製した。

#### 【0020】

##### 実施例3

上記トナー調製法1に結着樹脂としてT-668（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例3のトナーを調製した。

#### 【0021】

##### 実施例4

上記トナー調製法2に結着樹脂としてT-668（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例4のトナーを調製した。

#### 【0022】

##### 実施例5

上記トナー調製法1に結着樹脂としてT-692（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例5のトナーを調製した。

#### 【0023】

##### 実施例6

上記トナー調製法2に結着樹脂としてT-692（ヘキスト社製、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂）を用いて、実施例6のトナーを調製した。

#### 【0024】

比較例 1

上記トナー調製法 1 に結着樹脂としてスチレン・アクリル共重合体（日本カーバイト工業社製、MC 100）を用いて、比較例 1 のトナーを調製した。

【0025】

比較例 2

上記トナー調製法 2 に結着樹脂としてスチレン・アクリル共重合体（日本カーバイト工業社製、MC-100）を用いて、比較例 2 のトナーを調製した。

【0026】

比較例 3

上記トナー調製法 1 に結着樹脂としてポリエステル樹脂（花王社製、タフトン NE 2155）を用いて、比較例 3 のトナーを調製した。

【0027】

比較例 4

上記トナー調製法 2 に結着樹脂としてポリエステル樹脂（花王社製、タフトン NE 2155）を用いて、比較例 4 のトナーを調製した。

【0028】

表 2 に本発明に使用した環状構造を持ったポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

【表2】

製品名	重量平均分子量(g/mol)	数平均分子量(g/mol)	分散度	ガラス転移点(℃)	色相
T 516	21000	11500	1. 8	82	無色透明
T 668	8500	4300	1. 9	86	無色透明
T 692	9500	4700	2. 0	75	無色透明

## 【0029】

上記の実施例及び比較例で調製されたトナーを市販の電子写真複写機（キャノン社製 NP9800－高速時－及び同社製 PC100－低速時－）に入れて性能試験を行なった。その結果を表3にまとめて示す。表3の結果から、実施例のトナーは比較例のトナーに比べ、定着性、光透過性、鮮明性、耐トナースペント性において何れも優れていることがわかる。

## 【0030】

【表3】

	定着性		画像鮮明度		光透過性		耐トナースペント性
	高速時	低速時	細線解像力	グレースケール	432nm	624nm	
実施例1	△	△	○	○	—	—	○
実施例2	△	△	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	—	—	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	—	—	○
実施例6	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	△	×	○	○	—	—	×
比較例2	△	×	×	×	△	×	×
比較例3	△	×	○	○	—	—	×
比較例4	△	×	△	△	△	○	×

## 【0031】

## 評価方法と判定基準

## 1) 定着性(高速・低速時)

それぞれの処方にて調製したトナーを用いた複写速度と定着温度とをそれぞれ高速時は100枚/分、170~200℃、そして低速時は10枚/分、120~140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料を、ザーランド社製の耐摩耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40g/cm<sup>2</sup>であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。各温度での測定値が1つでも65%以下があった場合を×、66~75%を△、76%以上を○とした。

## 【0032】

## 2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調製したトナーを用いて、再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下を×、201~300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ後とで、65%以下を×、66~75%を△、76%以上を○とした。

## 【0033】

## 3) 光透過性

実施例2、4、6及び比較例2、4の処方にて調製したルビン色トナーを用い、各々膜厚100μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を、各々432nm、624nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。432nmにおける透過率6%未満を×、6~8%を△、8%超過を○とした。また、624nmにおける透過率8%未満を×、8~11%を△、11%超過を○とした。

## 【0034】

## 4) 耐トナースペント性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、耐トナースペント性を初期複写画

像と5万枚複写後の複写画像の両者をデータクエスト社製画像見本を用い対比判定した。データクエスト社製画像見本と各々複写画像とのグレースケールの反射濃度の比をマクベス式反射濃度計を用い、初期画像と5万枚複写後の画像で各々求め、その変化率が35%以上を×、34~10%を△、9%以下を○とした。

【0035】

【発明の効果】

本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂が環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を主成分とするものとしたことから、定着性、光透過性、ヒートレスポンス性、耐トナースペント性に優れたものとなり、鮮明な高品質の画像を得ることができ、特にカラートナーとしたときにその特徴が發揮される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 定着性、光透過性、ヒートレスポンス性、耐トナースペント性に優れ、鮮明な高品質の画像を得ることができ、しかもカラートナーとしたときにも大きな効果を発揮し得る電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂として環状構造を持ったポリオレフィン樹脂（好ましくは数平均分子量が1,000から50,000の範囲内で、且つ重量平均分子量が1,000から100,000の範囲内のもの）を使用する。

【選択図】 なし

【書類名】 職權訂正データ  
【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 395000038

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 8-10-16

【氏名又は名称】 ヘキストインダストリー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100074505

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西脇  
ビル113号

【氏名又は名称】 池浦 敏明

## 【代理人】

【識別番号】 100092369

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第1西脇  
ビル113号 池浦特許事務所

【氏名又は名称】 深谷 光敏

出願人履歴情報

識別番号 [395000038]

1. 変更年月日 1994年12月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区赤坂8-10-16

氏 名 ヘキストインダストリー株式会社